

PCT/JP00/08543
09/869806

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

REC'D 15 DEC 2000

WIPO

PCT

EU

JP00/8543

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1999年12月 6日

出 願 番 号

Application Number:

平成11年特許願第346044号

出 願 人

Applicant (s):

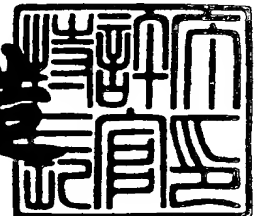
ポリプラスチックス株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2000年11月10日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3092835

【書類名】 特許願

【整理番号】 199PP064

【提出日】 平成11年12月 6日

【あて先】 特許庁長官 殿

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県富士市宮島 9 7 3 番地 ポリプラスチック株式
会社内

【氏名】 田島 義久

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県富士市宮島 9 7 3 番地 ポリプラスチック株式
会社内

【氏名】 大川 秀俊

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県富士市宮島 9 7 3 番地 ポリプラスチック株式
会社内

【氏名】 川口 邦明

【特許出願人】

【識別番号】 390006323

【氏名又は名称】 ポリプラスチック株式会社

【代理人】

【識別番号】 100063897

【弁理士】

【氏名又は名称】 古谷 馨

【選任した代理人】

【識別番号】 100076680

【弁理士】

【氏名又は名称】 溝部 孝彦

【選任した代理人】

【識別番号】 100087642

【弁理士】

【氏名又は名称】 古谷 聡

【選任した代理人】

【識別番号】 100091845

【弁理士】

【氏名又は名称】 持田 信二

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010685

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 分岐ポリアセタール樹脂組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) オキシメチレン基を主たる繰り返し単位とし、下記一般式 (I) で示される分岐単位を有する分岐ポリアセタール共重合体 100重量部に、

(B) 下記重合体 (B-1) 及び重合体 (B-2) からなる群より選ばれた 1 種又は 2 種以上の重合体 0.5 ~ 40 重量部

重合体 (B-1) :

オレフィン系重合体 (b-1) と少なくとも 1 種のビニル系重合体 (b-2) とから得られるグラフトもしくはブロック共重合体

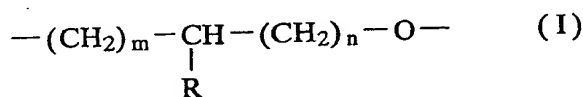
重合体 (B-2) :

オレフィン系重合体 (b-3) を不飽和カルボン酸、不飽和カルボン酸無水物及びこれらの誘導体からなる群より選ばれた 1 種又は 2 種以上の化合物で変性した変性オレフィン系重合体

及び／又は

(C) 潤滑剤 0.1 ~ 5 重量部
を配合してなる分岐ポリアセタール樹脂組成物。

【化 1】



(式中、m、n は各々 0 ~ 5 の整数を表し、かつ m + n は 1 ~ 5 である。R は分子量が 40 ~ 1000 の 1 価の有機基を表す。)

【請求項 2】

分岐ポリアセタール共重合体 (A) が、トリオキサン (a-1) 100 重量部、単官能グリシジル化合物 (a-2) 0.001 ~ 10 重量部及びトリオキサンと共重合可能な環状エーテル化合物 (a-3) 0 ~ 20 重量部を共重合して得られたものである請求項 1 記載の分岐ポリアセタール樹脂組成物。

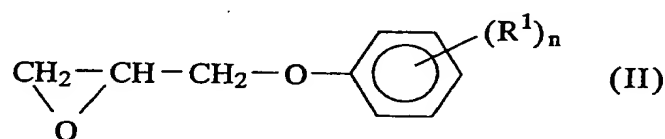
【請求項 3】

単官能グリシジル化合物（a-2）が、100～1000の分子量を有するグリシジルエーテル化合物及びグリシジルエステル化合物からなる群から選ばれた化合物である請求項 2 記載の分岐ポリアセタール樹脂組成物。

【請求項 4】

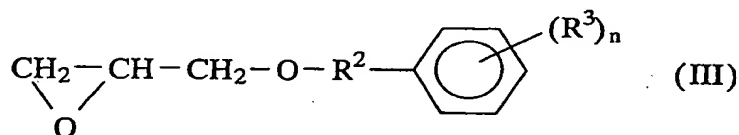
単官能グリシジル化合物（a-2）が、下記一般式（II）、（III）及び（IV）で示されるグリシジルエーテル化合物から選ばれたものである請求項 2 又は 3 記載の分岐ポリアセタール樹脂組成物。

【化 2】



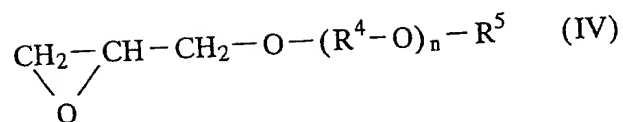
（式中、 R^1 は炭素数 1～12 のアルキル基、置換アルキル基、アルコキシ基、アリール基、置換アリール基、或いはハロゲンであり、 n は 0～5 の整数であって、 n が 2 以上の場合 R^1 は同一物でも異なってもよい。）

【化 3】



（式中、 R^2 は炭素数 1～30 のアルキレン基、置換アルキレン基、ポリアルキレンオキシドグリコール残基、 R^3 は炭素数 1～12 のアルキル基、置換アルキル基、アルコキシ基、アリール基、置換アリール基、或いはハロゲンであり、 n は 0～5 の整数であって、 n が 2 以上の場合 R^3 は同一物でも異なってもよい。）

【化 4】



(式中、 R^4 は炭素数 1 ～ 3 0 のアルキレン基、 n は 0 ～ 20 の整数を表し、 R^5 は炭素数 1 ～ 3 0 のアルキル基、炭素数 2 ～ 20 のアルケニル基もしくはアルキニル基を示す。)

【請求項 5】

分岐ポリアセタール共重合体 (A) が、トリオキサンと共重合可能な環状エーテル化合物 (a-3) を必須とし、トリオキサン 100 重量部に対し 0.1 ～ 20 重量部の割合で共重合したものである請求項 2 ～ 4 の何れか 1 項記載の分岐ポリアセタール樹脂組成物。

【請求項 6】

トリオキサンと共重合可能な環状エーテル化合物 (a-3) が、エチレンオキシド、1, 3-ジオキサラン、ジエチレングリコールホルマル及び 1, 4-ブタンジオールホルマルから選ばれたものである請求項 2 ～ 5 の何れか 1 項記載の分岐ポリアセタール樹脂組成物。

【請求項 7】

重合体 (B-1) が、ポリエチレン、ポリプロピレン及びエチレン・プロピレン共重合体から選択される 1 種以上のオレフィン系重合体 (b-1) と、ポリメタクリル酸メチル、アクリロニトリルスチレン共重合体及びスチレンから選択される 1 種以上のビニル系重合体 (b-2) とから得られるものである請求項 1 ～ 6 の何れか 1 項記載の分岐ポリアセタール樹脂組成物。

【請求項 8】

重合体 (B-2) が、オレフィン系重合体 (b-3) 100 重量部を無水マレイン酸 0.1 ～ 20 重量部で変性した変性オレフィン系重合体である請求項 1 ～ 6 の何れか 1 項記載の分岐ポリアセタール樹脂組成物。

【請求項 9】

重合体 (B-2) が、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン・プロピレン

共重合体、エチレン・アクリル酸エチル共重合体及びエチレン・アクリル酸メチル共重合体から選択される 1 種以上のオレフィン系重合体 (b-3) を変性した変性オレフィン系重合体である請求項 1 ~ 6 の何れか 1 項記載の分岐ポリアセタール樹脂組成物。

【請求項 1 0】

(C) 潤滑剤が、シリコーン、 α -オレフィンオリゴマー、パラフィン、置換ジフェニルエーテル、炭素数 10 以上の脂肪酸の誘導体、炭素数 10 以上の脂肪族アルコールの誘導体からなる群より選ばれた少なくとも 1 種の化合物である請求項 1 ~ 9 の何れか 1 項記載の分岐ポリアセタール樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、優れた摺動特性を有し、成形性、表面特性、機械的特性等にも優れた分岐ポリアセタール樹脂組成物に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

ポリアセタール樹脂は、機械的特性、熱的特性、電気的特性、摺動性、成形性等において優れた特性を持っており、主に構造材料や機構部品等として電気機器、自動車部品、精密機械部品等に広く使用されている。しかし、ポリアセタール樹脂が利用される分野の拡大に伴い、要求特性は益々高度化、複合化、特殊化する傾向にある。その一例として、ポリアセタール樹脂が本来有する優れた成形性や表面状態等を維持しつつ摺動特性を一層向上させた材料の要求がある。

【0 0 0 3】

ポリアセタール樹脂の摺動特性を改善する目的では、従来からフッ素樹脂やシリコーン、ポリオレフィン及び／又は潤滑剤等の配合が行われている。しかしながら、一般的なポリアセタール樹脂に潤滑成分を配合するだけの手法では、耐摩耗性や滑り性等の摺動特性をある程度は改善できるものの、配合された摺動性改良剤による成形不良や外観不良等の種々の問題があった。とりわけ、液状潤滑剤が配合されたポリアセタール樹脂では、その分散性や滲み出しにより、また固体

潤滑成分が配合されたポリアセタール樹脂では、その分散性、凝集性、相分離等により、何れも成形品外観や成形品の寸法精度等を大幅に悪化させることがあった。かかる挙動は、金型メンテナンスにも支障をきたす場合が多く、その改善が切望されていた。更に、上記の如き潤滑成分の配合は、一般的にポリアセタール樹脂の剛性、強度等の機械的特性を低下させる傾向にあり、その改善も要求されることが多かった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、上記の如き課題を解決し、優れた摺動特性を付与すると共に、その成形品外観、寸法精度、機械的特性等をも改善したポリアセタール樹脂材料を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、前記目的を達成するために、ポリアセタール樹脂の分子骨格或いは樹脂物性にまで踏み込んで詳細な検討を行った結果、目的達成に有効なポリマー骨格の変性とかかるポリマーへの有効な配合成分との組合せを見出し、本発明を完成するに至った。

【0006】

即ち本発明は、

(A) オキシメチレン基を主たる繰返し単位とし、下記一般式 (I) で示される分岐単位を有する分岐ポリアセタール共重合体 100重量部に、

(B) 下記重合体 (B-1) 及び重合体 (B-2) からなる群より選ばれた 1 種又は 2 種以上の重合体 0.5 ~ 40 重量部

重合体 (B-1) :

オレフィン系重合体 (b-1) と少なくとも 1 種のビニル系重合体 (b-2) とから得られるグラフトもしくはブロック共重合体

重合体 (B-2) :

オレフィン系重合体 (b-3) を不飽和カルボン酸、不飽和カルボン酸無水物及びこれらの誘導体からなる群より選ばれた 1 種又は 2 種以上の化合物で変

性した変性オレフィン系重合体

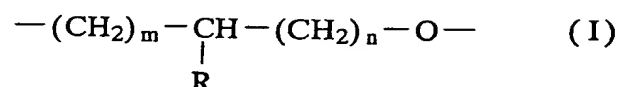
及び／又は

(C) 潤滑剤 0.1 ～ 5 重量部

を配合してなる分岐ポリアセタール樹脂組成物である。

【0007】

【化5】



【0008】

(式中、 m 、 n は各々0～5の整数を表し、かつ $m+n$ は1～5である。 R は分子量が40～1000の1価の有機基を表す。)

このように、特定分岐単位の導入によって変性した分岐ポリアセタール共重合体を用い、これに潤滑成分を配合することによって、摺動特性を付与しつつも成形品外観、寸法精度等が改善できることは全く予期せぬ驚くべきことであった。

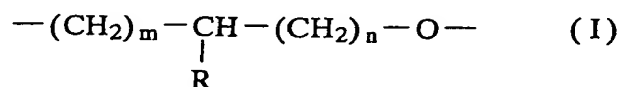
【0009】

【発明の実施の形態】

以下、本発明について詳細に説明する。まず、本発明において基体樹脂として用いる分岐ポリアセタール共重合体(A)は、オキシメチレン基($\text{---CH}_2\text{---O---}$)を主たるくり返し単位とし、下記一般式(I)で示される分岐単位を有するものであり、かかる分岐単位の存在は、本発明の目的を達成するための重要な要素の1つである。分岐単位を有しない通常のポリアセタール樹脂を用いたのでは、後述する潤滑成分である特定の重合体(B)或いは潤滑剤(C)を配合しても本発明の目的を達成することはできない。

【0010】

【化6】



【0011】

(m , n は各々 0~5 の整数を表し、かつ $m+n$ は 1~5 である。R は分子量が 40~1000 の 1 価の有機基を表す。)

一般式 (I) で示される分岐単位において、分岐基である R は分子量が 40~1000 の 1 価の有機基である。R の分子量が 40 未満では外観、寸法精度、剛性等の向上は期待できず、分子量が 1000 を超えると結晶化度低下の問題がある。好ましくは、R の分子量は 50~500 である。また、外観、寸法精度、剛性等の向上と他の諸物性の維持の観点から、一般式 (I) で示される分岐単位の割合は、オキシメチレン単位 ($-\text{CH}_2\text{O}-$) 100 重量部に対して 0.001~10 重量部が好ましく、特に好ましくは 0.01~3 重量部である。

【0012】

本発明において用いられる分岐ポリアセタール共重合体 (A) は、その製造方法を特に限定されるものではないが、トリオキサン ($a-1$) 100 重量部、単官能グリシジル化合物 ($a-2$) 0.001~10 重量部及びトリオキサンと共重合可能な環状エーテル化合物 ($a-3$) 0~20 重量部を共重合して得られたものが好ましく、かかるモノマー成分からなる分岐ポリアセタール共重合体 (A) は製造が容易で、得られた共重合体の性質が優れるという特徴を有する。ここで用いられるトリオキサン ($a-1$) とは、ホルムアルデヒドの環状三量体であり、一般的には酸性触媒の存在下でホルムアルデヒド水溶液を反応させることによって得られ、これを蒸留等の方法で精製して用いられる。重合に用いるトリオキサン ($a-1$) は、水、メタノール、蟻酸などの不純物を極力含まないものが好ましい。

【0013】

次に、単官能グリシジル化合物 ($a-2$) とは、分子中にグリシジル基を 1 個有する有機化合物を総称したものであり、例えば、グリシドール、脂肪族アルコール又は芳香族アルコール或いはこれらの (ポリ) アルキレングリコール付加物とグリシドールとからなるグリシジルエーテル、脂肪族カルボン酸又は芳香族カルボン酸或いはこれらの (ポリ) アルキレングリコール付加物とグリシドールとからなるグリシジレステルが代表例として挙げられる。かかる単官能グリシジル化合物 ($a-2$) は、本発明において使用する分岐ポリアセタール共重合体 (

A) の分岐構成成分として用いられる。

【0014】

単官能グリシジル化合物 (a-2) としては、前記一般式 (II)、(III) 及び (IV) で示されるグリシジルエーテル化合物が好ましく、具体例としては、メチルグリシジルエーテル、エチルグリシジルエーテル、ブチルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル、2-メチルオクチルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、p-ターシャリーブチルフェニルグリシジルエーテル、sec-ブチルフェニルグリシジルエーテル、n-ブチルフェニルグリシジルエーテル、フェニルフェノールグリシジルエーテル、クレジルグリシジルエーテル、ジブロモクレジルグリシジルエーテル、脂肪族アルコール又は芳香族アルコールの(ポリ)エチレングリコール付加物とグリシドールとからなるグリシジルエーテル等が挙げられる。また、グリシジルエステル化合物の具体例としては、グリシジルアセテート、グリシジルステアレート等が挙げられる。このような単官能グリシジル化合物の中で、好ましいのは、芳香環を有するものである。中でも、前記一般式 (II) 及び (III) であって、オルト位に置換基 R^1 又は R^3 を有するものが好ましい。かかる置換基としては、炭素数4以上のものが好ましく、特に好ましくは芳香環を有するものである。具体例としては、o-フェニルフェノールグリシジルエーテル等が挙げられる。

【0015】

本発明で使用する分岐ポリアセタール共重合体 (A) の製造にあたり、単官能グリシジル化合物 (a-2) の共重合量は、(a-1) 成分のトリオキサン 100重量部に対して 0.001~10重量部であり、好ましくは0.01~10重量部、特に好ましくは 0.1~5重量部である。(a-2) 成分の共重合量がこれより過少では、本発明の目的の一つである強度、剛性等の物性の改善効果が得られず、逆に過大になると結晶性の低下による強度、剛性等の低下の問題、流動性低下による成形性の問題が生じるおそれがある。

【0016】

また、単官能グリシジル化合物 (a-2) として、分子量が 100~1000のものをを用いるのが好ましい。単官能グリシジル化合物 (a-2) の分子量が大き過ぎ

ると、その共重合によって生じる分岐ポリアセタール共重合体(A)の分岐鎖が長くなり、樹脂の結晶性等を乱してその基本的性質である摺動特性に対しても好ましくない影響が生じるおそれがある。逆に(a-2)成分の分子量が小さ過ぎると、本発明の目的である外観、寸法精度、剛性等の維持・向上に対する効果が極めて小さなものとなる。

【0017】

本発明において用いられる分岐ポリアセタール共重合体(A)は、さらにトリオキサンと共重合可能な環状エーテル化合物(a-3)を共重合成分として加え、共重合したものが好ましい。かかる環状エーテル化合物(a-3)は、本発明が目的とする摺動特性の改善及び外観、寸法精度、剛性等の維持・向上のために特に必須とするものではないが、分岐ポリアセタール共重合体(A)を製造する際の重合反応を安定化させると共に、生成した分岐ポリアセタール共重合体(A)の熱安定性を高めるためには、かかる環状エーテル化合物を共重合成分として用いるのが極めて有効である。トリオキサンと共重合可能な環状エーテル化合物(a-3)としては、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、エピクロロヒドリン、エピブロモヒドリン、スチレンオキシド、オキセタン、3,3-ビス(クロルメチル)オキセタン、テトラヒドロフラン、トリオキセパン、1,3-ジオキソラン、エチレングリコールホルマール、プロピレングリコールホルマール、ジエチレングリコールホルマール、トリエチレングリコールホルマール、1,4-ブタンジオールホルマール、1,5-ペンタンジオールホルマール、1,6-ヘキサジオールホルマール等が挙げられる。中でも、エチレンオキシド、1,3-ジオキソラン、ジエチレングリコールホルマール、1,4-ブタンジオールホルマールが好ましい。本発明で使用する分岐ポリアセタール共重合体(A)において、環状エーテル化合物(a-3)の共重合量は、(a-1)成分のトリオキサン 100重量部に対して0~20重量部であり、好ましくは0.05~15重量部、特に好ましくは0.1~10重量部である。環状エーテル化合物(a-3)の共重合割合が過少では、共重合反応が不安定になると共に、生成する分岐ポリアセタール共重合体の熱安定性が劣るものとなり、逆に環状エーテル化合物(a-3)の共重合割合が過大になると、剛性、強度等の機械的物性が低

下し不十分なものになる。

【0018】

本発明において使用する分岐ポリアセタール共重合体（A）は、基本的には上記のトリオキサン（a-1）、単官能グリシジル化合物（a-2）及び環状エーテル化合物（a-3）を、必要に応じて適量の分子量調節剤を添加して、カチオン重合触媒を用いて塊状重合を行う等の方法で得られる。

【0019】

分子量調整剤としては、メチラール、メトキシメチラール、ジメトキシメチラール、トリメトキシメチラール、オキシメチレンジー n - ブチルエーテル等のアルコキシ基を有する低分子量アセタール化合物、メタノール、エタノール、ブタノール等のアルコール類、エステル化合物などが例示される。その中でも、アルコキシ基を有する低分子量アセタール化合物が特に好ましい。また、これらの分子量調整剤の添加量は、本発明の効果を損なわない範囲であれば、何ら限定されるものではない。

【0020】

また、カチオン重合触媒としては、四塩化鉛、四塩化スズ、四塩化チタン、三塩化アルミニウム、塩化亜鉛、三塩化バナジウム、三塩化アンチモン、五フッ化リン、五フッ化アンチモン、三フッ化ホウ素、三フッ化ホウ素ジエチルエーテラート、三フッ化ホウ素ジブチルエーテラート、三フッ化ホウ素ジオキサネート、三フッ化ホウ素アセチックアンハイドレート、三フッ化ホウ素トリエチルアミン錯化合物等の三フッ化ホウ素配位化合物、過塩素酸、アセチルパークロレート、t-ブチルパークロレート、ヒドロキシ酢酸、トリクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸、p-トルエンスルホン酸等の無機及び有機酸、トリエチルオキソニウムテトラフロロボレート、トリフェニルメチルヘキサフロロアンチモネート、アリルジアゾニウムヘキサフロロホスフェート、アリルジアゾニウムテトラフロロボレート等の複合塩化合物、ジエチル亜鉛、トリエチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムクロライド等のアルキル金属塩、ヘテロポリ酸、イソポリ酸等が挙げられる。その中でも特に三フッ化ホウ素、三フッ化ホウ素ジエチルエーテラート、三フッ化ホウ素ジブチルエーテラート、三フッ化ホウ素ジオキサネート、三フッ化

ホウ素アセチックアンハイドレート、三フッ化ホウ素トリエチルアミン錯化合物等の三フッ化ホウ素配位化合物が好ましい。これらの触媒は有機溶剤等で予め希釈して用いることもできる。

【0021】

また、本発明で用いる分岐ポリアセタール共重合体（A）は、ポリアセタール共重合体の分子鎖中において単官能グリシジル化合物（a-2）及び環状エーテル化合物（a-3）に由来する構成単位が均一に分散していることが望ましく、このためには、重合によるポリアセタール共重合体（A）の製造に際して、あらかじめグリシジル化合物（a-2）、環状エーテル化合物（a-3）及び触媒を均一混合しておき、これを別途重合機に供給されるトリオキサン（a-1）の溶融物に添加して重合させる方法或いは前記均一混合物を更にトリオキサン（a-1）と混合した後、重合機に供給して重合する方法が有効である。特にグリシジル化合物（a-2）の反応速度は他の（a-1）、（a-3）成分のそれより遅い場合が多く、（a-2）成分と触媒を予め混合しておくことは極めて有効である。このように、予め混合し均一溶液状態としておくことでグリシジル化合物に由来する分岐構造の分散状態が良好となり、後述する潤滑成分の配合による摺動特性改善効果が一段と優れたものとなると共に、外観、寸法精度、剛性等も良好なものとなる。

【0022】

本発明で使用するポリアセタール共重合体（A）を製造するにあたり、重合装置は特に限定されるものではなく、公知の装置が使用され、バッチ式、連続式等、いずれの方法も可能である。また、重合温度は65～135℃に保つことが好ましい。重合後の失活は、重合反応後、重合機より排出される生成反応物、あるいは、重合機中の反応生成物に塩基性化合物、あるいは、その水溶液等を加えて行う。

【0023】

重合触媒を中和し失活するための塩基性化合物としては、アンモニア、或いは、トリエチルアミン、トリブチルアミン、トリエタノールアミン、トリブタノールアミン等のアミン類、或いは、アルカリ金属、アルカリ土類金属の水酸化物塩

類、その他公知の触媒失活剤が用いられる。また、重合反応後、生成物にこれらの水溶液を速やかに加え、失活させることが好ましい。かかる重合方法及び失活方法の後、必要に応じて更に、洗浄、未反応モノマーの分離回収、乾燥等を従来公知の方法にて行う。

【 0 0 2 4 】

上記のようにして得られ、本発明で使用するポリアセタール共重合体（A）の重合度等については特に制約はなく、その使用目的や成形手段に応じた重合度等の調整が可能であるが、成形用に供する場合、温度 190℃、荷重2.06kgにおいて測定されるメルトインデックス（MI）が 1 ～ 100 g / 10分であることが好ましく、特に好ましくは 2 ～ 90 g / 10分である。また、粘度を調整するために、ジグリシジル化合物等の架橋剤を少量共重合することもできる。

【 0 0 2 5 】

なお、上記のポリアセタール共重合体（A）の製法、モノマー構成において、単官能グリシジル化合物（a - 2）に代えて分岐形成可能な環状ホルマール化合物を用いることも可能であり、上記同様に、好ましいポリアセタール共重合体（A）が得られる。分岐形成可能な環状ホルマール化合物としては、4 - メチルー 1, 3 - ジオキソラン、4 - エチルー 1, 3 - ジオキソラン、4 - イソプロピルジオキソラン、4 - フェニルー 1, 3 - ジオキソラン等が挙げられる。

【 0 0 2 6 】

本発明の樹脂組成物は、上記の如き分岐ポリアセタール共重合体（A）に、以下に詳述する重合体（B - 1）及び重合体（B - 2）からなる選ばれた 1 種又は 2 種以上の重合体（B）及び／又は潤滑剤（C）を配合したことを特徴とするものである。このように、重合体（B）及び／又は潤滑剤（C）を配合するにあたり分岐ポリアセタール共重合体（A）を基体樹脂として用いることにより、優れた摺動特性を付与しつつも、成形品外観、寸法精度、剛性等を改善することができる。

【 0 0 2 7 】

本発明において用いられる重合体（B - 1）は、オレフィン系重合体（b - 1）と少なくとも 1 種のビニル系重合体（b - 2）とから得られ、オレフィン系重

合体 (b-1) とビニル系重合体 (b-2) とが分岐又は架橋構造的に化学結合したグラフトもしくはブロック共重合体である。ここで、重合体 (B-1) の主鎖部分を構成するオレフィン系重合体 (b-1) の具体例としては、低密度ポリエチレン、超低密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン等のポリ α -オレフィンの単独重合体、ポリブタジエンの水添物、及びこれらを主成分とする共重合体が挙げられる。共重合体としては、エチレン・プロピレン共重合体、エチレン・1-ブテン共重合体等が挙げられる他に、エチレン・アクリル酸エステル共重合体、エチレンと α , β -不飽和酸グリシジルエステルからなる共重合体等も例示される。これらの内、各種のポリエチレン、ポリプロピレン及びエチレン・プロピレン共重合体が特に好ましく使用できる。次に、このオレフィン系重合体 (b-1) とグラフトもしくはブロック共重合させるビニル系重合体 (b-2) としては、ポリメタクリル酸メチル、ポリアクリル酸メチル、ポリアクリル酸エチル、ポリアクリル酸ブチル、ポリアクリル酸-2エチルヘキシル、ポリスチレン、ポリアクリロニトリル、アクリロニトリル-スチレン共重合体、アクリル酸ブチルとメタクリル酸メチルの共重合体、アクリル酸ブチルとスチレンの共重合体等が挙げられる。特に好ましくは、ポリメタクリル酸メチル、アクリロニトリル-スチレン共重合体及びポリスチレン等である。本発明で用いられるかかる重合体 (B-1) は、性質の異なったオレフィン系重合体 (b-1) とビニル系重合体 (b-2) が少なくとも一点で化学結合した連鎖、分岐又は架橋構造を有するグラフトもしくはブロック共重合体である点に特徴を有し、かかる構造を有することによって単に (b-1) 又は (b-2) の単独配合にては得られない顕著な効果が得られるのである。かかるオレフィン系重合体 (b-1) セグメント及びビニル系重合体 (b-2) セグメントよりなるグラフトもしくはブロック共重合体の調製法は特に限定されるものではなく、通常よく知られたラジカル反応によって容易に調製できる。例えば、重合体 (b-1) にラジカル触媒を加えて溶融混練する方法、或いは重合体 (b-1) 又は重合体 (b-2) の何れかに過酸化物等によりフリーラジカルを生成させ、これを他の成分ポリマーと溶融混練する方法等によって調製される。更にスチレンブタジエンゴムの水添等の方法によっても

グラフトもしくはブロック共重合体が調製される。ここで、(B-1) 成分のグラフトもしくはブロック共重合体を構成するための (b-1) と (b-2) の割合は、95 : 5 ~ 40 : 60 (重量比) が適当である。95 : 5 の割合を越えて (b-1) 成分が (b-2) 成分より多くなると、分岐ポリアセタール共重合体 (A) からのポリオレフィン成分の分離が顕著になり、剥離が生じたり、摩耗特性悪化する。また、40 : 60 の割合を越えて (b-1) 成分が (b-2) 成分より少なくなると、ポリオレフィン成分による分岐ポリアセタール共重合体 (A) 表面の改質効果が不十分となり、摺動特性、特に摩擦係数に対する改善効果が発揮されない。上記した (B-1) 成分であるグラフトもしくはブロック共重合体は、市場から入手することも可能で、例えば、日本油脂 (株) 製モディパー A 1400、A 1200、A 1100 (商品名) 等として市販されている。

【0028】

また、本発明において用いられる重合体 (B-2) は、オレフィン系重合体 (b-3) を不飽和カルボン酸、不飽和カルボン酸無水物及びこれらの誘導体からなる群より選ばれた 1 種又は 2 種以上の化合物で変性した変性オレフィン系重合体である。ここで用いられるオレフィン系重合体 (b-3) としては、エチレン、プロピレン、ブテン、ヘキセン、オクテン、ノネン、デセン、ドデセン等の α -オレフィンの単独重合体、及びこれらの二種以上からなるランダム、ブロック又はグラフト共重合体、及びこれらに 1,4-ヘキサジエン、ジシクロペンタジエン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、2,5-ノルボナジエン等の非共役ジエン、ブタジエン、イソプレン、ピペリレン等の共役ジエン成分、アクリル酸、メタクリル酸等の α , β -不飽和酸又はそのエステル等の誘導体、アクリロニトリル、スチレン、 α -メチルスチレン等の芳香族ビニル化合物、又は酢酸ビニル等のビニルエステル、ビニルメチルエーテル等のビニルエーテルやこれらのビニル系化合物の誘導体等のモノマー成分のうちの少なくとも 1 種を含んで成るランダム、ブロック又はグラフト共重合体等が挙げられ、その重合度、側鎖や分岐の有無や程度、共重合組成比等の如何を問わない。

【0029】

オレフィン系重合体 (b-3) の具体例としては、高圧法ポリエチレン、中低

和カルボン酸等の化合物の量が少なすぎる場合には、分岐ポリアセタール共重合体（A）と変性オレフィン系共重合体間の親和性が十分に改善されないため、本発明の効果が得られず、又、多すぎる場合には摺動特性等の改善すべき物性を低下させる場合がある。

【0034】

本発明において、上記の如き重合体（B-1）及び重合体（B-2）からなる群より選ばれた1種又は2種以上の重合体（B）は、分岐ポリアセタール共重合体（A）100重量部に対し0.5～40重量部、好ましくは1～30重量部の割合で用いられる。重合体（B）が少なすぎると、本発明の目的とする摺動特性、成形性の改良効果が得られず、多すぎると機械特性の大幅な低下を引き起こしたり、表面剥離が発生して成形品外観を悪化させるため好ましくない。

【0035】

次に、潤滑剤（C）について説明する。ここで、（C）成分の潤滑剤とは、スピンドル油、冷凍機油、タービン油、マシン油、シリンダー油、ギヤ油等の鉱油；流動パラフィン、パラフィンワックス、ポリエチレンワックス、 α -オレフィンオリゴマー等の炭化水素；ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、イソステアリン酸、アラキジン酸、ベヘン酸、モンタン酸等の脂肪酸；ヘキシルアルコール、オクチルアルコール、ノニルアルコール、イソトリデシルアルコール、セチルアルコール、ステアリルアルコール、イソステアリルアルコール、ベヘニルアルコール等の脂肪族アルコール；ラウリルラウレート、イソトリデシルステアレート、ステアリルステアレート、ベヘニルベヘネート等、上記脂肪酸と脂肪族アルコールより成る脂肪族エステル；エチレングリコールジステアレート、トリメチロールプロパントリイソステアレート、ペンタエリスリトールトリステアレート、グリセリンモノステアレート、グリセリンジステアレート、グリセリントリステアレート、グリセリンモノベヘネート等、上記脂肪酸と、グリコール類、グリセリン、ポリグリセロール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール等の多価アルコールより成る部分及び／又はフルエステル；アジピン酸ジ（2-エチルヘキシル）、フタル酸ジ（2-エチルヘキシル）、リン酸トリステアリル等、上記脂肪族アルコールとコハク酸、マロン

圧法ポリエチレン、気相法エチレン- α -オレフィン共重合体、LLDPE、ポリプロピレン、ポリブテン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸メチル共重合体、エチレン-アクリル酸エチル共重合体、エチレン-アクリル酸ブチル共重合体、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-プロピレン-ジエン三元共重合体等がある。好ましくは、ポリエチレン、エチレン-アクリル酸メチル共重合体、エチレン-アクリル酸エチル共重合体である。

【0030】

本発明において使用される変性オレフィン系共重合体(B-2)とは、上記のオレフィン系重合体(b-3)を、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、シトラコン酸、イタコン酸、テトラヒドロフタル酸、ナジック酸、メチルナジック酸、アリルコハク酸などの不飽和カルボン酸、及び無水マレイン酸、無水シトラコン酸、無水イタコン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、無水ナジック酸、無水メチルナジック酸、アリル無水コハク酸等の不飽和カルボン酸無水物、及びこれらの誘導体等からなる群より選ばれた少なくとも1種で変性したものである。

【0031】

好ましい変性オレフィン系共重合体(B-2)は、そのMIが0.01~100 g/10分のものであり、更に好ましいのはMIが0.1~50 g/10分のものであり、特に好ましいのはMIが0.2~30 g/10分のものである。

【0032】

好ましい変性オレフィン系共重合体(B-2)の具体例としては、無水マレイン酸で変性されたポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-アクリル酸エチル共重合体等が挙げられる。

【0033】

その変性方法としては、オレフィン系重合体(b-3)と不飽和カルボン酸、その酸無水物及びそれらの誘導体からなる群より選ばれた1種以上の化合物を、溶液状態又は熔融状態で適当な有機過酸化物等のラジカル開始剤と加熱して反応させる方法等が好適であるが、特にこれに限定されるものではない。両成分の配合量は、オレフィン系重合体(b-3) 100重量部に対して、前記不飽和カルボン酸等の化合物0.1~20重量部、好ましくは0.1~10重量部が適当である。不飽

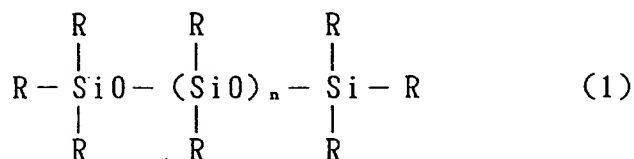
酸、アジピン酸、マレイン酸、フマル酸、トリメリット酸等のカルボン酸、ホウ酸、リン酸等の無機酸とのエステル；ステアリルアミド、パルミチルアミド、オレイルアミド、メチレンビスステアロアミド、エチレンビスステアロアミド等の脂肪酸アミド等、上記脂肪酸とアンモニア、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン等のアミン化合物とのアミド；ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウム等の金属石鹸；モンタンロウ等の天然ワックス；ポリジメチルシロキサン、ポリメチルフェニルシロキサン等のシリコン及びその誘導体；置換ジフェニルエーテル等を指し、これらから選ばれる少なくとも1種がしろう可能であるが、かかる潤滑剤の内、取り扱いの容易さ、加工性、耐摩擦・摩耗性、機械的性質等を総合的にみると、シリコン、 α -オレフィンオリゴマー、パラフィン、置換ジフェニルエーテル、炭素数10以上の脂肪酸の誘導体、炭素数10以上の脂肪族アルコールの誘導体からなる群より選ばれた少なくとも1種が好ましく用いられる。以下、かかる潤滑剤について詳細に説明する。

【0036】

シリコンとしては、(1) の構造で示されるポリジメチルシロキサン、ポリメチルフェニルシロキサンが代表として好ましく用いられる。

【0037】

【化7】



【0038】

(ここで、Rはメチル基であるが、その一部がアルキル基、フェニル基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン化フェニル基、ポリアルキレングリコール等であっても良い。)

また、ジメチルシロキサンのメチル基の一部が、クロロフェニル基に代表されるハロゲン化フェニル基、炭素数8以上のアルキル基、ポリエチレングリコールに代表されるアルキレングリコール、 C_8 以上の脂肪族カルボン酸の誘導体であ

る高級脂肪族エステル基、トリフルオロメチル基に代表されるハロゲン化アルキル基などの各種置換基に代替された変性ポリオルガノシロキサンについても使用可能である。本発明において、かかるシリコーンは、動粘度（25℃）が 100～10 万cSt の範囲のものが好ましく使用される。

【0039】

α -オレフィンオリゴマーは、主に炭素数 6～20 の α -オレフィンを単独、もしくはエチレンと炭素数 3～20 の α -オレフィンを共重合した構造を有する脂肪族炭化水素である。本発明においては、数平均分子量が 400～4000 の α -オレフィンオリゴマー及び／又はエチレン・ α -オレフィンコオリゴマーが好ましく使用される。

【0040】

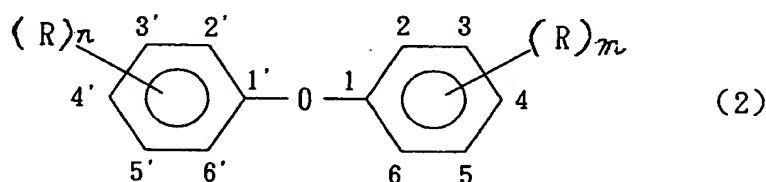
パラフィンは、主に石油留分を精製して得られる、いわゆるパラフィン系鉱油を示す。本発明においては、平均分子量 300～800 の範囲のものが好ましく使用される。

【0041】

置換ジフェニルエーテルは、下記(2)で示される如く、ジフェニルエーテルのフェニルに、 C_{12} 以上の飽和脂肪族鎖が、アルキル基、エステル基、エーテル基から選ばれる置換基の形で、少なくとも 1 種以上導入されている化合物を示す。特に分子量の規定はなく、いずれのアルキル置換ジフェニルエーテルも好ましく使用される。

【0042】

【化 8】



【0043】

（式中、Rは、2～6位及び2'～6'位の一部もしくは全部に導入されたアルキル基、エステル基、又はアシル基であり、 m 及び n は、それぞれ 0～5 の整数であ

る。ただし、 m と n が同時に 0 であることはない。)

かかるアルキル置換ジフェニルエーテルの置換基としては、ドデシル基、テトラデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基などの直鎖アルキル基、また(3)で示される分岐アルキル基等が挙げられる。

【0044】

【化9】



【0045】

(式中、 m 及び n は、それぞれ 0 以上の整数である。ただし、 $m + n$ は 11 以上である。)

また、エステル基 (QOCO- 又は QC00-) としては、ドデシロキシカルボニル基、テトラデシロキシカルボニル基、ヘキサデシロキシカルボニル基、オクタデシロキシカルボニル基、ラウロイルオキシ基、ミリストイルオキシ基、パルミトルオキシ基、ステアロイルオキシ基等があげられる。また、アシル基としては、ラウロイル基、ミリストイル基、パルミトイル基、ステアロイル基等があげられる。さらには、かかるエステル基やアシル基の脂肪族炭化水素鎖が分岐構造を有する、例えば、イソススアリルアルコールやイソステアリン酸等に由来する基であっても良い。かかる置換ジフェニルエーテルの効果は、置換基の位置に何ら限定されることはなく、いずれの置換ジフェニルエーテルも好ましく用いられるが、合成上好ましくは、2, 4, 6, 2', 4', 6' 位の何れか一部もしくは全部に置換基を有する置換ジフェニルエーテルであり、特に好ましくは、4, 4' 位の 2 置換体である。

【0046】

本発明における炭素数 10 以上の脂肪酸の誘導体とは、炭素数 10 以上の脂肪酸と炭素数 10 以上の 1 価又は多価の脂肪族及び／又は芳香族アルコールとのエステル、炭素数 10 以上の脂肪酸と 1 級、2 級又は 3 級のアミンとのアミドである。かかるエステルを構成する炭素数 10 以上の脂肪酸としては、ラウリン酸、トリデカン

酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、イソステアリン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレイン酸、アラキジン酸、ベヘン酸、リグノセリン酸、セチロン酸、モンタン酸、メリシン酸等の飽和脂肪酸、不飽和脂肪酸、直鎖脂肪酸、分岐脂肪酸があげられ、また2-ブロモステアリン酸、18-ブロモステアリン酸、18-ヒドロキシステアリン酸等のかかる脂肪酸の誘導体があげられ、いずれも好ましく使用される。かかる脂肪酸とエステルを構成するアルコールとしては、n-オクチルアルコール、2-エチルヘキシルアルコール、イソノニルアルコール、n-デシルアルコール、イソデシルアルコール、ラウリルアルコール、ミリスチルアルコール、セチルアルコール、14-メチルヘキサデカン-1-オール、ステアリルアルコール、オレイルアルコール、16-メチルヘキサデカノール、18-メチルノナデカノール、18-メチルイコサノール、ドコサノール、20-メチルヘンイコサノール、20-メチルドコサノール、テトラコサノール、テトラコサノール、ヘキサコサノール、オクタコサノール等の1価の飽和及び不飽和脂肪族アルコール、直鎖及び分岐アルコールなどがあげられ、いずれも好ましく使用される。また、かかるエステルを構成する芳香族アルコールとしては、フェノール、カテコール、ナフトールなどがあげられる。また、脂肪族多価アルコールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,2-オクタンジオール、ヘキサデカン-1,2-ジオール、オクタデカン-1,2-ジオール、イコサン-1,2-ジオール、グリセリン、トリメチロールプロパン、エリスリトール、ペンタエリスリトール、ソルビトール、1,2-シクロノナンジオール、1,2-シクロデカンジオール等の多価アルコール類及び、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、ジエチレングリコール、ジグリセロール、トリグリセロール、ポリグリセロール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等、かかる多価アルコールの縮合体、及びコハク酸、アジピン酸等の多塩基酸とかかる多価アルコールの部分エステルなどがあげられ、いずれも好ましく使用される。

【0047】

また、アミドとしては、上記炭素数10以上の脂肪酸とアンモニア、エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、モノエタノールアミン等の1級、2級又は3

級のアミンがあげられ、いずれも好ましく用いられる。具体的には、パルミチン酸アミド、ステアリン酸アミド、エチレンビスステアリン酸アミド、テトラメチレンビスステアリン酸アミド等があげられる。

【0048】

本発明における炭素数10以上の脂肪族アルコールの誘導体としては、炭素数10以上の脂肪族アルコールと、炭素数10以上の1価又は多価の脂肪族及び／又は芳香族カルボン酸とのエステルがあげられる。かかるエステルを構成する炭素数10以上の脂肪族アルコールとしては、ラウリルアルコール、ミリスチルアルコール、セチルアルコール、14-メチルヘキサデカン-1-オール、ステアリルアルコール、オレイルアルコール、16-メチルヘキサデカノール、18-メチルノナデカノール、18-メチルイコサノール、ドコサノール、20-メチルヘンイコサノール、20-メチルドコサノール、テトラコサノール、ヘキサコサノール、オクタコサノール等の、飽和及び不飽和脂肪族アルコール、直鎖及び分岐アルコールなどがあげられ、いずれも好ましく使用される。かかるアルコールとエステルを構成する脂肪酸としては、ラウリン酸、トリデカン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、イソステアリン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレイン酸、アラキジン酸、ベヘン酸、リグノセリン酸、セチロン酸、モンタン酸、メリシン酸等の飽和脂肪酸、不飽和脂肪酸、直鎖脂肪酸、分岐脂肪酸があげられ、また2-ブロモステアリン酸、18-ブロモステアリン酸、12-ヒドロキシステアリン酸等のかかる脂肪酸の誘導体がいずれも好ましく使用される。また、芳香族カルボン酸としては、安息香酸、フタル酸等があげられる。脂肪族多塩基酸としては、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、1,12-ドデカメチレンジカルボン酸、1,14-テトラデカメチレンジカルボン酸、1,16-ヘキサデカメチレンジカルボン酸、1,18-オクタデカメチレンジカルボン酸、トリメリット酸、マレイン酸、フマル酸等脂肪族多塩基酸及び、かかるカルボン酸の誘導体などがあげられ、いずれも好ましく使用される。

【0049】

上記カルボン酸とアルコールとから成るエステル、いずれも好ましく使用され

るが、入手の容易さから、以下のエステルがより好ましく使用される。すなわち、ラウリルラウレート、ラウリルステアレート、セチルパルミテート、イソトリデシルステアレート、オレイルオレート、ステアシルステアレート、イソステアシルステアレート、イソステアシルイソステアレート、ベヘニルベヘネート、エチレングリコールジステアレート、グリセリンモノステアレート、グリセリンモノベヘネート、グリセリンジ、トリステアレート、トリメチロールプロパントリイソステアレート、ペンタエリスリトールテトライソステアレート、ペンタエリスリトールテトラステアレート、ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート、ジイソトリデシルアジペート、ジイソトリデシルフタレートなどのエステルのうちの少なくとも1種が好ましく使用される。

【0050】

本発明において、かかる潤滑剤（C）の添加量は、分岐ポリアセタール共重合体（A）100重量部に対して0.1～5重量部である。0.1重量部未満では潤滑剤本来の効果が発揮され難く、また逆に5重量部より多い量では基体である分岐ポリアセタール共重合体（A）の性質が損なわれ、剛性の低下や成形品外観の悪化を生ずることがあるため好ましくない。より好ましくは0.5～5重量部である。

【0051】

本発明においては、分岐ポリアセタール共重合体（A）を基体とし、これに前記重合体（B）又は上記潤滑剤（C）の何れか一方を配合するだけでも所期の効果が生じるが、重合体（B）と潤滑剤（C）を併用することによって顕著な相乗効果を呈し、摺動特性のみならず一般物性にも顕著な効果が認められる。鉱油、脂肪酸エステル等の潤滑剤（C）は、摺動特性の改善の目的で一般的に使用されるものであるが、分岐構造を有しない一般的なポリアセタール樹脂にこれらを単独で配合する場合、必要な摺動特性を得るに足る十分な量を添加しようとしても均一に分散させることが困難であり、さらには潤滑剤（C）の混練時に押出機のスクリー上で樹脂の滑りの原因となり、サージング現象を生じたり、ベント孔より未溶融樹脂がベントアップする等の問題を生じ、均一な組成物の調製自体が困難であるのみならず、成形時においても食い込み不良、可塑化不良等の問題を生じ、更に使用時においては成形品表面に多量の潤滑剤の滲み出し（ブリード）

等を生じる。

【0052】

これに対し、本発明の基体樹脂である分岐ポリアセタール共重合体（A）は、それ自体が分岐構造を有することにより、優れた機械特性を示すのみならず、（B）成分や、特に（C）成分である潤滑剤と適度の相溶性を有し、これにより本発明の如き効果が生じるものと推測される。更に、本発明において（B）成分と（C）成分を併用した場合は、（B）成分が潤滑剤（C）の担体としてより一層の相溶性の改善をもたらし、より顕著な効果が生じるものと推測される。この効果は、潤滑剤（C）として、脂肪酸、アルコール、脂肪酸エステル等が共存する時、特に顕著である。

【0053】

本発明の樹脂組成物には、必要に応じて選択される各種の安定剤を配合するのが好ましい。安定剤としては、ヒンダードフェノール系化合物、窒素含有化合物、アルカリ或いはアルカリ土類金属の水酸化物、無機塩、カルボン酸塩等のいずれか1種又は2種以上を挙げることができる。更に、本発明の目的・効果を阻害しない限り、必要に応じて、熱可塑性樹脂に対する一般的な添加剤、例えば染料、顔料等の着色剤、滑剤、離型剤、帯電防止剤、界面活性剤、或いは、有機高分子材料、無機または有機の繊維状、粉体状、板状の充填剤等を1種又は2種以上添加することができる。

【0054】

本発明の組成物の調製は、従来の樹脂組成物調製法として一般に用いられている公知の方法により容易に調製される。例えば、各成分を混合した後、1軸又は2軸の押出機により練り込み押出してペレットを調製する方法、一旦組成の異なるペレット（マスターバッチ）を調製し、そのペレットを所定量混合（希釈）する方法等、何れも使用できる。また、かかる組成物の調製において、各成分の一部または全部を粉碎し、これとその他の成分を混合した後、押出し等を行うことは組成物の分散性を良くする上で好ましい方法である。また、潤滑剤（C）として特に液体状のものをを用いる場合は、予め潤滑剤を各成分と混合し、含浸させた後、これを混練し、押出等を行う方法も組成物の調製を容易にし、加工性及び摺

動性改善の点で好ましい方法である。

【0055】

【発明の効果】

本発明の分岐ポリアセタール樹脂組成物は、熱安定性、摩擦・摩耗特性が改善されているので、歯車、軸受け、スライダー、ローラー等の摺動部品に好適に用いることができる。

【0056】

【実施例】

以下、実施例により、本発明を具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。尚、評価は次の方法で行った。

〔摩擦摩耗試験〕

鈴木式摩擦摩耗試験機（オリエンテック（株）製、EFM-111-EN）を用い、鋼材（S55C）又はポリアセタール樹脂（ポリプラスチック（株）製、ジュラコンM90-44）を相手材とした下記摺動条件の試験を行い、比摩耗量（ mm^3/kmkgf ）と8時間摺動後の動摩擦係数を測定した。

【0057】

摺動条件

- ・ 接触面積 2.0cm^2
- ・ 面圧 0.98MPa
- ・ 線速度 15cm/sec

24時間摺動

〔成形品表面状態〕

評価用試験片（ $50\text{mm} \times 50\text{mm} \times 1\text{mm}$ ；センターピンゲート方式）を成形して、その表面の剥離状況を5段階（5が最良；剥離なし、1が最悪；剥離多し）で評価した。

実施例1～18

外側に熱（冷）媒を通すジャケットが付き、断面が2つの円が一部重なる形状を有するバレルと、パドル付き回転軸で構成される連続式混合反応機を用い、パドルを付した2本の回転軸をそれぞれ150rpmで回転させながら、トリオキサン（

a-1)、単官能グリシジル化合物(a-2)、環状エーテル化合物(a-3)を表1に示す割合で加え、更に分子量調節剤としてメチラールを連続的に供給し、触媒の三フッ化ホウ素ジブチルエーテラートのジブチルエーテル溶液をトリオキサンに対して三フッ化ホウ素換算で0.005重量%となる様に混合した均一混合物を連続的に添加供給し塊状重合を行った。重合機から排出された反応生成物は速やかに破砕機に通しながら、トリエチルアミンを0.05重量%含有する60℃の水溶液に加え触媒を失活した。さらに、分離、洗浄、乾燥後、粗ポリアセタール共重合体を得た。

【0058】

次いで、この粗ポリアセタール共重合体 100重量部に対して、トリエチルアミン5重量%水溶液を4重量%、ペンタエリスリチルーテトラキス〔3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕を0.3重量%添加し、2軸押出機にて210℃で熔融混練し不安定部分を除去した。得られたポリアセタール共重合体は、ヘキサフルオロイソプロパノール d_2 を溶媒とする¹H-NMR測定により、その構造及び共重合組成を確認した。

【0059】

上記の方法で得た分岐ポリアセタール共重合体100重量部に、表1に示す添加剤(B)、(C)を添加し、更に安定剤としてペンタエリスリチルーテトラキス〔3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕0.03重量部及びメラミン0.15重量部を添加し、2軸押出機にて210℃で熔融混練しペレット状の分岐ポリアセタール樹脂組成物を得た。前述の方法で評価した結果を表1に示す。

比較例1～13

単官能グリシジル化合物(a-2)を使用せずに調製され分岐構造を持たないポリアセタール共重合体を基体樹脂とした場合、及び分岐ポリアセタール共重合体を用い(B)、(C)を配合しなかった場合、更に(B)、(C)成分の配合が過少或いは過多の場合について、実施例と同様にしてペレット状の組成物を調製し評価した。結果を表2に示す。

【0060】

【表 1】

	ポリアセタール共重合体 (A) ; 初T組成										樹脂組成				成形製品課題		摩擦試験			
	トリアセタール (a-1) 重量部		(a-2) 成分		(a-3) 成分		その他成分		(A)		(B) 成分		(C) 成分		μ	比摩耗 量	μ	比摩耗 量		
			種類	重量部	種類	重量部	種類	重量部	種類	重量部	種類	重量部								
実 施	1	100	a-2-1	0.3	a-3-1	3.3	—	—	100	B-1-1	5	—	—	—	0.24	0.78	0.27	15		
	2	100	a-2-1	0.0005	a-3-1	3.3	—	—	100	B-1-1	5	—	—	—	0.25	0.86	0.29	22		
	3	100	a-2-2	0.3	a-3-1	3.3	—	—	100	B-1-1	5	—	—	—	0.23	0.81	0.28	13		
	4	100	a-2-3	0.3	a-3-1	3.3	—	—	100	B-1-1	5	—	—	—	0.25	0.77	0.25	18		
	5	100	a-2-1	0.3	a-3-2	3.3	d-1	0.01	100	B-1-1	5	—	—	—	0.24	0.75	0.28	17		
	6	100	a-2-1	0.3	a-3-1	3.3	—	—	100	B-2-1	5	—	—	—	0.25	0.79	0.27	15		
	7	100	a-2-1	0.3	a-3-1	3.3	—	—	100	B-2-2	5	—	—	—	0.29	0.88	0.26	16		
	8	100	a-2-1	0.3	a-3-1	3.3	—	—	100	B-1-1	5	—	—	—	0.26	0.86	0.27	19		
例	9	100	a-2-1	0.3	a-3-1	3.3	—	—	100	B-1-1	1	—	—	—	0.30	0.86	0.28	25		
	10	100	a-2-1	0.3	a-3-1	3.3	—	—	100	B-1-1	30	—	—	—	0.21	0.43	0.24	13		
	11	100	a-2-1	0.3	a-3-1	3.3	—	—	100	—	—	—	C-1	2	0.16	0.65	0.31	19		
	12	100	a-2-1	0.3	a-3-1	3.3	—	—	100	—	—	—	C-2	2	0.19	0.68	0.30	19		
	13	100	a-2-1	0.3	a-3-1	3.3	—	—	100	—	—	—	C-3	2	0.20	0.66	0.28	21		
	14	100	a-2-1	0.3	a-3-1	3.3	—	—	100	—	—	—	C-4	2	0.19	0.68	0.27	20		
	15	100	a-2-1	0.3	a-3-1	3.3	—	—	100	—	—	—	C-2	0.2	0.29	0.87	0.27	23		
	16	100	a-2-1	0.3	a-3-1	3.3	—	—	100	—	—	—	C-2	4	0.16	0.60	0.26	17		
17	100	a-2-1	0.3	a-3-1	3.3	—	—	100	B-1-1	5	—	—	—	0.23	0.71	0.25	15			
18	100	a-2-1	0.3	a-3-1	3.3	—	—	100	B-2-1	5	—	—	—	0.22	0.72	0.22	12			

【0061】

【表 2】

	ポリアセター共重合体 (A) ; 利-組成					樹脂組成				成形 品目	摩擦試験	
	(a-1) 成分		(a-2) 成分		(a-3) 成分		その他成分		(A) 重量部	(B) 種類	(C) 成分	
	種類	重量部	種類	重量部	種類	重量部	種類	重量部			種類	重量部
1	100	—	—	—	a-3-1	3.3	—	—	100	B-1-1	5	—
2	100	—	—	—	a-3-1	3.3	—	—	100	B-2-1	5	—
3	100	—	—	—	a-3-1	3.3	—	—	100	B-2-2	5	—
4	100	—	—	—	a-3-1	3.3	—	—	100	B-1-1	0.2	—
5	100	—	—	—	a-3-1	3.3	—	—	100	B-1-1	50	—
6	100	—	—	—	a-3-1	3.3	—	—	100	—	—	—
7	100	—	—	—	a-3-1	3.3	—	—	100	—	—	—
8	100	—	—	—	a-3-1	3.3	—	—	100	—	—	—
9	100	—	—	—	a-3-1	3.3	—	—	100	—	—	—
10	100	—	—	—	a-3-1	3.3	—	—	100	—	—	—
11	100	—	—	—	a-3-1	3.3	—	—	100	—	—	—
12	100	—	—	—	a-3-1	3.3	—	—	100	B-1-1	5	—
13	100	—	—	—	a-3-1	3.3	—	—	100	B-2-1	5	—

【0062】

(a-2) 成分

a-2-1 : ブチルグリシジルエーテル

a-2-2 : 2-エチルヘキシルグリシジルエーテル

a-2-3 : グリシジルステアレート

(a-3) 成分

a - 3 - 1 : 1, 3 - ジオキソラン

a - 3 - 2 : エチレンオキシド

その他の共重合成分

d - 1 : ブチルジグリシジルエーテル

(B - 1) 成分

B - 1 - 1 : ポリエチレン (50重量%) とアクリロニトリルースチレン共重合体 (50重量%) とのグラフト共重合体

(B - 2) 成分

B - 2 - 1 : 1 % 無水マレイン酸変性ポリエチレン

B - 2 - 2 : 1 % 無水マレイン酸変性エチレン-アクリル酸エチル共重合体

(C) 成分

C - 1 : ポリジメチルシロキサン (平均分子量18000 、動粘度1000cSt)

C - 2 : パラフィンオイル (平均分子量750)

C - 3 : ステアリルステアレート (平均分子量536 、固体)

C - 4 : エチレングリコールモノイソステアレート

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 優れた摺動特性を付与すると共に、その成形品外観、寸法精度、機械的特性等をも改善したポリアセタール樹脂材料を提供する。

【解決手段】

(A) オキシメチレン基を主たる繰返し単位とし、特定の分岐単位を有する分岐ポリアセタール共重合体 100重量部に、

(B) 下記重合体 (B-1) 及び重合体 (B-2) からなる群より選ばれた 1 種又は 2 種以上の重合体 0.5 ~ 40 重量部

重合体 (B-1) :

オレフィン系重合体 (b-1) と少なくとも 1 種のビニル系重合体 (b-2) とから得られるグラフトもしくはブロック共重合体

重合体 (B-2) :

オレフィン系重合体 (b-3) を不飽和カルボン酸、不飽和カルボン酸無水物及びこれらの誘導体からなる群より選ばれた 1 種又は 2 種以上の化合物で変性した変性オレフィン系重合体

及び／又は

(C) 潤滑剤 0.1 ~ 5 重量部
を配合する。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [390006323]

1. 変更年月日	1990年10月22日
[変更理由]	新規登録
住 所	大阪府大阪市中央区安土町2丁目3番13号
氏 名	ポリプラスチックス株式会社

